

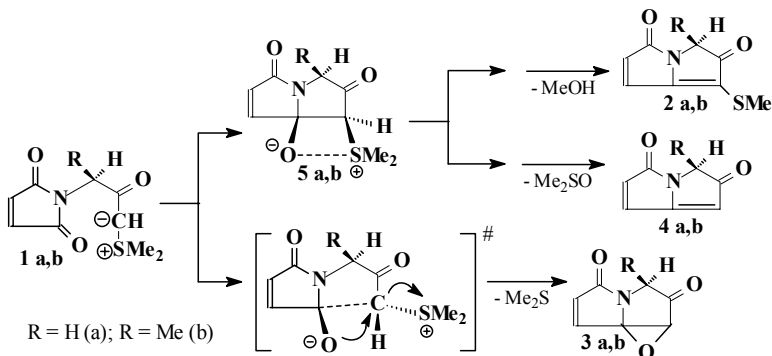
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЦИС- И ТРАНС-БЕТАИНОВ ИЗ МАЛЕИМИДЗАМЕЩЕННЫХ КЕТОИЛИДОВ СЕРЫ

Чувашов Д.А., Вакулин И.В., Галин Ф.З., Талипов Р.Ф.

Башкирский государственный университет, Уфа

Показано, что в случае имидозамещенных кетоилидов серы типа **1a,b** протекают реакции образования метилтиопирролизиндионов **2a,b**, выход которых возрастает при R = Me. Наиболее характерные для илидов реакции Кори-Чайковского и Виттига, приводящие соответственно к **3a,b** и **4a,b**, являются невыгодными с точки зрения термодинамического контроля в условиях газовой фазы.

С целью выяснения причин такого поведения в приближении B3LYP/6-31G(d,p) исследовались первые стадии предполагаемых механизмов реакций циклизации илидов **1a,b**.



Согласно полученным данным, приведенным в таблице, значение активационных барьеров образования *цис*-бетаинов **5a,b**, дальнейшее разложение которых происходит двумя путями, зависит от природы R и возрастает с увеличением температуры.

Продукт	Энергии барьеров активации, кДж/моль			
	298 °K	383 °K	423 °K	473 °K
5a	141	146	148	151
5b	132	137	139	143
3a	179	183	184	186
3b	171	174	176	178

Поиск равновесных геометрий *транс*-бетаинов в качестве интермедиатов не увенчался успехом, и, по-видимому, формирование оксиранов **3a,b** происходит в одну стадию и также зависит от температуры и строе-

ния R. Однако в условиях газовой фазы активационный барьер этой реакции превышает энергию активации образования *cis*-бетаинов, и поэтому реакция Кори-Чайковского не протекает, что подтверждается экспериментально. В обоих случаях введение метильной группы в β -положение ильида приводит к снижению энергии переходных состояний, для которых предпочтительно нахождение метильной группы в *экзо*-положении.

СИНТЕЗ БИНАФТОЛА В ПРИСУТСТВИИ ПЛОСКИХ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (II)

Столбова Е.А., Ваганов Д.С., Третьяков Н.Ю.

Тюменский государственный университет

Важнейшим свойством фенольных соединений является их способность к окислению. Именно эта особенность фенольных соединений весьма затрудняет работу со многими из них и объясняет обилие природных полимеров ароматической природы. В биологических объектах процессы окисления фенолов протекают в основном в присутствии комплексов железа и меди, которые являются каталитическими центрами важнейших ферментов. Бинафтол имеет широкую область применения: энантиоселективное восстановление кетонов, стереоселективная полимеризация гетероциклических мономеров, синтез хиральных макроциклических лигандов и макроциклов, как комплексообразователь для хроматографического разделения оптически активных веществ, может быть субстратом для синтеза важных биологических веществ, таких как фосфорные эфиры бинафтола.

Ранее нами были исследованы комплексы меди (II) с аминами и аминокислотами в реакции окислительного сочетания 2-нафтола. Целью данного исследования являлось изучение реакции окислительного сочетания β -нафтола в присутствии солей Cu^{2+} и плоских оснований Шиффа (на основе аддукта салицилового альдегида и диаминов). Применение в качестве лиганда соединений, имеющих асимметрический атом позволит получить (+)-2,2'-дигидрокси-1,1'-бинафтил или (-)-2,2'-дигидрокси-1,1'-бинафтил:

